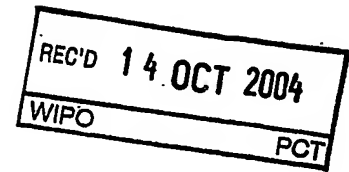


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 5 6 6 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 5 6 6 9 7]

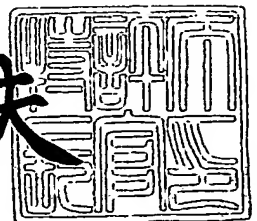
出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 1034427
【提出日】 平成15年10月16日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 F01N 3/10
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 宮下 茂樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092624
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鶴田 準一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100102819
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 島田 哲郎
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008268
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306635

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

流入する排気の空燃比がリーン有的时候に排気中の NO_x を吸着、吸収またはその両方により吸蔵し、流入する排気の空燃比がリッチ有的时候に排気中の還元成分を用いて吸蔵した NO_x を還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒を排気通路に備えた内燃機関の排気浄化装置であって、

前記 NO_x 吸蔵還元触媒の担体は排気流上流側に位置する上流側担体部分と排気流下流側に位置する下流側担体部分とを備え、

前記担体は、更に排気の空燃比がリーンのときに排気中の酸素を吸収し、排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持すると共に、前記上流側担体部分の前記酸素貯蔵成分担持量を前記下流側担体部分の前記酸素貯蔵成分担持量より小さくした、内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 2】

更に、前記上流側担体部分の NO_x 吸蔵能力を前記下流側担体部分の NO_x 吸蔵能力より大きくした、請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3】

前記上流側担体部分と下流側担体部分との白金担持量を変えることにより前記上流側担体部分の NO_x 吸蔵能力を下流側担体部分の NO_x 吸蔵能力より大きくした、請求項 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 4】

前記上流側担体部分と下流側担体部分との担体セル形状とセルサイズとの少なくとも一方を変えることにより、前記上流側担体部分の NO_x 吸蔵能力を下流側担体部分の NO_x 吸蔵能力より大きくした、請求項 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】内燃機関の排気浄化装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関の排気浄化装置に関し、詳細には NO_x 吸蔵還元触媒を備えた内燃機関の排気浄化装置に関する。

【背景技術】

【0002】

流入する排気の空燃比がリーンのとときに排気中の NO_x を吸着、吸収またはその両方により吸蔵し、流入する排気の空燃比がリッチのとときに排気中の CO 、 H_2 等の還元成分や HC 等（以下「還元成分」と総称する）を用いて吸蔵した NO_x を還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒が知られている。

【0003】

この種の NO_x 吸蔵還元触媒を使用した内燃機関の排気浄化装置の例としては、例えば特許文献1に記載されたものがある。

【0004】

特許文献1に記載の装置では、 NO_x 吸蔵還元触媒の担体前半部のみに酸素貯蔵成分を担持させることにより NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 浄化効率を向上させている。

【0005】

従来、 NO_x 吸蔵還元触媒上流側の排気通路に三元触媒を配置した場合には、三元触媒が酸素貯蔵機能（ O_2 ストレージ機能）を有していると NO_x 吸蔵還元触媒に流入する排気空燃比変化の遅れにより NO_x 吸蔵還元触媒の排気浄化能力が低下する場合があることが判明している。

【0006】

公知のように、三元触媒には白金 Pt 、パラジウム Pd 、ロジウム Rh 等の貴金属触媒成分の他に、助剤としてセリウム Ce 等の金属成分を担持させることにより酸素貯蔵機能（ O_2 ストレージ機能）を付与することができる。すなわち、添加剤として触媒に担持されたセリウムは、触媒に流入する排気空燃比が理論空燃比より高いときに（排気空燃比がリーンのとときに）排気中の酸素と結合してセリア（酸化セリウムIV： CeO_2 ）を形成し酸素を貯蔵する。また、流入する排気空燃比が理論空燃比以下のときに（排気空燃比がリッチのとときに）はセリアは酸素を放出して酸化セリウムIII（ Ce_2O_3 ）になるため酸素が放出される。

【0007】

このため、 O_2 ストレージ機能を有する三元触媒では、排気空燃比がリーンからリッチに変化すると三元触媒から酸素が放出され、三元触媒に流入する排気空燃比がリッチに変化しても、三元触媒から酸素が放出されている間は三元触媒を通過した排気空燃比は理論空燃比近傍に維持される。

【0008】

ところが、 NO_x 吸蔵還元触媒上流側の排気通路に配置した三元触媒が O_2 ストレージを有すると、機関のリッチスパイク運転時に機関からの排気空燃比がリーンからリッチに変化しても、 NO_x 吸蔵還元触媒に流入する排気は直ちにはリッチ空燃比にならず一時的に理論空燃比近傍に維持されることになる。すなわち、リッチ空燃比の排気中の還元成分等が触媒の酸素貯蔵成分から放出された酸素に酸化され、比較的還元成分等が少ない理論空燃比近傍の排気が NO_x 吸蔵還元触媒に流入する。

【0009】

一方、排気空燃比がリーン空燃比から理論空燃比近傍の空燃比に変化（低下）すると NO_x 吸蔵還元触媒からは NO_x が放出されるものの、上述したように流入する排気中には比較的少量の還元成分等しか含まれておらず、放出された NO_x の全量を還元するには不十分である。このため、 NO_x 吸蔵還元触媒から放出され、還元されないままの NO_x が NO_x 吸蔵還元触媒下流側に流出する場合が生じるのである。

【0010】

これに対して、特許文献1の装置では逆に NO_x 吸蔵還元触媒の前半部分に O_2 ストレージ機能を付与したり、或いは NO_x 吸蔵還元触媒の上流側に隣接して O_2 ストレージ機能を有する三元触媒を配置することにより、 NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 浄化効率を向上させている。

【0011】

上記特許文献1によれば、 NO_x 吸蔵還元触媒の上流側に O_2 ストレージ機能を有する三元触媒を配置することにより、流入する排気空燃比がリッチになったときに排気中の還元成分等がセリアから放出された酸素により酸化され、その反応熱により担体に担持された NO_x 吸蔵還元触媒成分の温度が上昇するため、 NO_x 吸蔵還元触媒からの NO_x の放出が促進されるとともに触媒活性が向上して放出された NO_x の浄化率が向上するためと考えられる。

【0012】

【特許文献1】特開2000-154713号公報

【特許文献2】特許2881262号公報

【特許文献3】特開平4-66716号公報

【特許文献4】特開2001-863号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記特許文献1の文献の装置では、 NO_x 吸蔵還元触媒の担体前半部のみに酸素貯蔵成分を担持させることにより触媒の浄化効率を向上させている。

ところが、触媒担体前半部のみに酸素貯蔵成分を担持させると、特許文献1にあるようにリッチ空燃比時の排気中の HC 、 CO の酸化により触媒の温度が上昇して触媒活性が向上するなどの利点はあるものの、当然ながらリーン空燃比からリッチ空燃比への切替の初期に排気中の還元成分等が酸素貯蔵成分から放出される酸素により酸化されてしまい、 NO_x 吸蔵還元触媒に吸蔵された NO_x の還元浄化に使用される還元成分等の量が不十分になる問題は依然として残ってしまう。

【0014】

一方、上記の問題を避けるために従来のように NO_x 吸蔵還元触媒担体（前半、後半とも）には酸素貯蔵成分を担持させないようにすることも可能である。しかし、 NO_x 吸蔵還元触媒は理論空燃比近傍の狭い空燃比範囲では排気中の HC 、 CO 、 NO_x の3成分を同時に浄化する三元触媒としての機能を有している。このため、機関が理論空燃比近傍で運転されるような場合には、排気の理論空燃比近傍での比較的小さい空燃比変動を打ち消し、 NO_x 吸蔵還元触媒の三元触媒としての機能を有効に使用するために、或る量以上の酸素貯蔵成分を NO_x 吸蔵還元触媒の担体に担持させる必要がある。

【0015】

すなわち、 NO_x 吸蔵還元触媒担体には酸素貯蔵成分を担持させることは NO_x 浄化の上では問題があるものの、現実には三元触媒としての機能を活用するためには酸素貯蔵成分を担持させることが必要とされているのである。

【0016】

本発明は上記従来技術の問題に鑑み、 NO_x 吸蔵還元触媒が三元触媒として機能するのに十分な量の酸素貯蔵成分を NO_x 吸蔵還元触媒担体に担持させるとともに、酸素貯蔵成分の影響を最小にとどめて NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 浄化率を大幅に向上させることが可能な内燃機関の排気浄化装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0017】

請求項1に記載の発明によれば、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の NO_x を吸着、吸収またはその両方により吸蔵し、流入する排気の空燃比がリッチのときに排気中の還元成分を用いて吸蔵した NO_x を還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒を排気通路に備

えた内燃機関の排気浄化装置であって、前記 NO_x 吸蔵還元触媒の担体は排気流上流側に位置する上流側担体部分と排気流下流側に位置する下流側担体部分とを備え、前記担体は、更に排気の空燃比がリーン有的时候に排気中の酸素を吸収し、排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持すると共に、前記上流側担体部分の前記酸素貯蔵成分担持量を前記下流側担体部分の前記酸素貯蔵成分担持量より小さくした、内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0018】

すなわち、請求項1の発明では NO_x 吸蔵還元触媒担体の上流側部分と下流側部分との両方に NO_x 吸蔵還元触媒に加えて酸素貯蔵成分が担持されている。

【0019】

本発明では、 NO_x 吸蔵還元触媒の上流側担体部分に酸素貯蔵成分が担持されているため、流入する排気の空燃比がリーンからリッチに変化したときに排気中の還元成分等（ H_2 、 CO 、 H_2 等）が酸素貯蔵成分から放出された酸素により酸化されてしまい、上流側担体部分で NO_x 吸蔵還元触媒の吸蔵した NO_x が浄化されないまま放出される場合がある。

【0020】

しかし、上流側担体部分の酸素貯蔵成分担持量は比較的少ない量に設定されているため、上流側担体部分からの酸素放出は短時間で終わり少量の還元成分を酸化（消費）した後は還元成分等の酸化は生じない。このため、上流側担体部分には空燃比切り換え後短時間で十分に還元成分等を含んだリッチ空燃比排気が到達するようになり、放出された NO_x の全量が還元浄化され上流側担体部分からの未浄化の NO_x 放出が防止される。

【0021】

また、通常、排気中の NO_x の吸蔵は NO_x 吸蔵還元触媒の上流側端部から開始されるため、上流側担体部分に吸蔵された NO_x 量が増大した状態でも下流側担体部分に吸蔵された NO_x 量は比較的少なく下流側担体部分の NO_x 吸蔵能力には十分に余裕がある場合が多い。

【0022】

更に、下流側担体部分の酸素貯蔵成分担持量は比較的大きい量に設定されているため、上流側担体部分の酸素貯蔵成分が吸収した酸素を放出した後でもまだ十分な量の酸素を吸蔵している。

【0023】

このため、リーンからリッチ空燃比への切り換え初期に上流側担体部分から未浄化の NO_x が放出されるときも、下流側担体部分の空燃比はあまり低下せず、まだ排気中の NO_x を吸蔵可能な状態になっている。このため、切換初期に上流側担体部分から放出された未浄化の NO_x は下流側担体部分に再度吸蔵され NO_x 吸蔵還元触媒下流側には流出しない。

【0024】

また、上流側担体部分では酸素貯蔵成分の担持量は小さく設定しているものの、下流側担体部分では担持量を大きく設定することができるため、 NO_x 吸蔵還元触媒全体としては十分な量の酸素貯蔵成分を担持させることが可能となる。これにより、理論空燃比近傍での運転の際にも NO_x 吸蔵還元触媒に三元触媒として十分な性能を発揮させることが可能となる。

【0025】

請求項2に記載の発明によれば、更に、前記上流側担体部分の NO_x 吸蔵能力を前記下流側担体部分の NO_x 吸蔵能力より大きくした、請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0026】

すなわち、請求項2の発明では上流側担体部分の NO_x 吸蔵能力は比較的大きく設定される。これにより、主として NO_x 吸蔵還元触媒の酸素貯蔵成分の担持量が少ない上流側担体部分で比較的多量の NO_x の吸蔵と還元浄化を行う。このため、還元浄化開始初期（リーンからリッチ空燃比への切換初期）の酸素貯蔵成分による還元剤等の消費量が小さい

状態で効率的に吸蔵NO_xの還元浄化を行うことが可能となる。

【0027】

請求項3に記載の発明によれば、前記上流側担体部分と下流側担体部分との白金担持量を変えることにより前記上流側担体部分のNO_x吸蔵能力を下流側担体部分のNO_x吸蔵能力より大きくした、請求項2に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0028】

すなわち、請求項3の発明ではNO_x吸蔵還元触媒の上流側担体部分と下流側担体部分とのNO_x吸蔵能力は、それぞれの部分の白金成分担持量を変えることにより調整する。

内燃機関の排気中のNO_x成分はそのほとんどが一酸化窒素(NO)であるが、NO_x吸蔵還元触媒はこのNOを酸化してNO₂に転換した状態でなければ窒素酸化物(NO_x)を吸蔵することができない。また、白金は酸化雰囲気(リーン空燃比)中では酸化触媒として機能するため、排気中のNOをNO₂に酸化することができる。

【0029】

従って、NO_x吸蔵還元触媒の上流側担体部分と下流側担体部分とで白金成分の担持量を変え、例えば上流側担体部分での白金担持量を多くすることにより上流側担体部分ではNO₂の生成量が多くなり、担体単位体積当たり多くのNO₂が吸蔵されるようになる。すなわち、担体の白金担持量を変化させることによりNO_x吸蔵能力を調整することができる。

【0030】

請求項4に記載の発明によれば、前記上流側担体部分と下流側担体部分との担体セル形状とセルサイズとの少なくとも一方を変えることにより、前記上流側担体部分のNO_x吸蔵能力を下流側担体部分のNO_x吸蔵能力より大きくした、請求項2に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0031】

すなわち、請求項4の発明では上流側担体部分と下流側担体部分のNO_x吸蔵能力は、担体のセル形状とセル数との少なくとも一方を変えることにより各担体部分のNO_x吸蔵能力を調整している。

【0032】

例えば、担体のセル形状(排気流路断面形状)を変えることにより、或いはセルサイズを変えることにより担体単位体積当たりのセル数を変えることができるが、単位体積当たりのセル数(空孔率)を変えることにより、各セル表面のコート厚さが同一であっても担体単位体積当たりの触媒成分担持量(コート材の量)を増減することができる。

【0033】

従って、例えば下流側担体部分ではセル形状を通常の間角形とし上流側担体部分ではセル形状を六角形などの多角形に変更すること、或いは上流側担体部分では下流側担体部分よりも細径のセルを形成してセル密度を高めること、等により上流側のNO_x吸蔵還元触媒担持量を増大させてNO_x吸蔵能力を増大させることが可能である。

【0034】

なお、この場合も、例えば上流側担体部分の酸素貯蔵成分(例えばセリア)の担持量を下流側担体部分より少なくすることにより上流側担体部分の酸素貯蔵能力を下流側担体部分より小さくすることが可能である。

【発明の効果】

【0035】

各請求項に記載の発明によれば、NO_x吸蔵還元触媒が三元触媒として機能するのに十分な量の酸素貯蔵成分をNO_x吸蔵還元触媒担体に担持させながらNO_x浄化に及ぼす酸素貯蔵成分の悪影響を最小にとどめてNO_x吸蔵還元触媒のNO_x浄化率を大幅に向上させることが可能となる共通の効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、添付図面を用いて本発明の実施形態について説明する。

図1は、本発明を自動車用内燃機関に適用した場合の、実施形態の概略構成を説明する図である。

【0037】

図1において、1は自動車用内燃機関を示す。本実施形態では、機関1は#1から#4の4つの気筒を備えた4気筒ガソリン機関とされ、#1から#4気筒には直接気筒内に燃料を噴射する燃料噴射弁111から114が設けられている。後述するように、本実施形態の内燃機関1は、理論空燃比より高い（リーンな）空燃比で運転可能なリーンバーンエンジンとされている。

【0038】

また、本実施形態では#1から#4の気筒は互いに点火時期が連続しない2つの気筒からなる2つの気筒群にグループ分けされている。（例えば、図1の実施形態では、気筒点火順序は1-3-4-2であり、#1、#4の気筒と#2、#3の気筒とがそれぞれ気筒群を構成している。）また、各気筒の排気ポートは気筒群毎に排気マニホールドに接続され、気筒群毎の排気通路に接続されている。

【0039】

図1において、21aは#1、#4気筒からなる気筒群の排気ポートを個別排気通路2aに接続する排気マニホールド、21bは#2、#4気筒からなる気筒群の排気ポートを個別排気通路2bに接続する排気マニホールドである。本実施形態では、個別排気通路2a、2b上には、三元触媒からなるスタートキャタリスト（以下「SC」と呼ぶ）5aと5bがそれぞれ配置されている。また、個別排気通路2a、2bはSC下流側で共通の排気通路2に合流している。

【0040】

共通排気通路2上には、後述するNO_x吸蔵還元触媒7をケーシングに収納したコンバータ70が配置されている。コンバータ70の構成については後述する。

【0041】

図1に29a、29bで示すのは、個別排気通路2a、2bのSC5a、5b上流側に配置された上流側空燃比センサ、31で示すのは、排気通路2のコンバータ70下流側に配置された下流側空燃比センサである。空燃比センサ29a、29b及び31は、広い空燃比範囲で排気空燃比に対応する電圧信号を出力する、いわゆるリニア空燃比センサとされている。

【0042】

更に、図1に30で示すのは機関1の電子制御ユニット（ECU）である。ECU30は、本実施形態ではRAM、ROM、CPUを備えた公知の構成のマイクロコンピュータとされ、機関1の点火時期制御や燃料噴射制御等の基本制御を行なっている。また、本実施形態では、ECU30は上記の基本制御を行う他に、後述するように機関運転状態に応じて筒内噴射弁111から114の燃料噴射モードを変更し機関の運転空燃比を変更する制御を行なう。

【0043】

ECU30の入力ポートには、上流側空燃比センサ29a、29bからSC5a、5b上流側における排気空燃比を表す信号と、空燃比センサ31からコンバータ70下流側における排気空燃比を表す信号が、また、図示しない機関吸気マニホールドに設けられた吸気圧センサ33から機関の吸気圧力に対応する信号がそれぞれ入力されている他、機関クランク軸（図示せず）近傍に配置された回転数センサ35から機関回転数に対応する信号が入力されている。

【0044】

更に、本実施形態では、ECU30の入力ポートには機関1のアクセルペダル（図示せず）近傍に配置したアクセル開度センサ37から運転者のアクセルペダル踏み込み量（アクセル開度）を表す信号が入力されている。また、ECU30の出力ポートは、各気筒への燃料噴射量及び燃料噴射時期を制御するために、図示しない燃料噴射回路を介して各気筒の燃料噴射弁111から114に接続されている。

【0045】

次に、本実施形態のコンバータ70について説明する。

図2は、本実施形態のコンバータ70の構成を示す断面図である。コンバータ70は、ケーシング70a内に NO_x 吸蔵還元触媒7を収納した形式とされている。

【0046】

本実施形態の NO_x 吸蔵還元触媒7は、例えばハニカム状に形成したコーージェライト等の担体を用いて、この担体表面にアルミナのコーティングを形成し、アルミナ層上に、例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、セリウムCe、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つの成分と、白金Ptのような貴金属とを担持させたものである。 NO_x 吸蔵還元触媒は流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに、排気中の NO_x (NO_2 、 NO) を硝酸イオン NO_3^- の形で吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した NO_x を放出する NO_x の吸放出作用を行う。

【0047】

例えば、機関1がリーン空燃比で運転され NO_x 吸蔵還元触媒7に流入する排気がリーン空燃比である場合には、排気中の NO_x (NO) は例えば白金Pt上で酸化されて NO_2 になり、更に酸化されて硝酸イオンを生成する。この硝酸イオンは、例えば吸収剤としてBaOが使用されている場合には吸収剤中に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら硝酸イオン NO_3^- の形で吸収剤内に拡散する。このため、リーン雰囲気下では排気中の NO_x が NO_x 吸収剤内に硝酸塩の形で吸蔵されるようになる。

【0048】

また、流入排気中の酸素濃度が大幅に低下すると（すなわち、排気空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になると）、白金Pt上での硝酸イオンの生成量が減少するため、反応が逆方向に進むようになり、吸収剤内の硝酸イオン NO_3^- は NO_2 の形で吸収剤から放出されるようになる。この場合、排気中にCOやHC、 H_2 等の還元剤として機能する成分が存在すると白金Pt上でこれらの成分により NO_2 が還元される。

【0049】

また、本実施形態では、担体上には、担体のアルミナ層に前述の NO_x 吸蔵還元触媒成分に加えて、酸素貯蔵成分としてセリウムCe等の金属成分を担持させ、酸素貯蔵機能（ O_2 ストレージ機能）を持たせている。

アルミナ層上に担持されたセリウムは、触媒に流入する排気空燃比が理論空燃比より高いときに（排気空燃比がリーンのときに）排気中の酸素と結合してセリア（酸化セリウムIV： CeO_2 ）を形成し酸素を貯蔵する。また、流入する排気空燃比が理論空燃比以下のときに（排気空燃比がリッチのときに）は、セリアは酸素を放出して酸化セリウムIII（ Ce_2O_3 ）になるため酸素が放出される。

【0050】

すなわち、酸素貯蔵成分は、流入する排気空燃比がリーンのときに排気中の酸素を吸収し、流入する排気空燃比がリッチになると排気中に酸素を放出する O_2 ストレージ作用を行なう。

【0051】

このため、例えば排気空燃比がリーンからリッチに変化した場合には、酸素貯蔵成分から酸素が放出されるため、触媒に流入する排気空燃比がリッチ空燃比に変化した後も、酸素が放出されている間は触媒内はリッチ空燃比にならず、理論空燃比近傍の雰囲気に維持される。

【0052】

また、逆に排気空燃比がリッチからリーンに変化した場合も、酸素貯蔵成分が排気中の酸素を吸収するため、触媒に流入する排気空燃比がリーンに変化した後も酸素貯蔵成分が飽和量まで酸素を吸収するまでの間は触媒内の雰囲気は理論空燃比近傍に維持されるようになる。

【0053】

本実施形態では、機関 1 のリーン空燃比運転中に NO_x 吸蔵還元触媒 7 に吸収された NO_x 量が増大すると、短時間機関空燃比をリーン空燃比からリッチ空燃比に切り換えるリッチスパイク運転を行い、 NO_x 吸蔵還元触媒からの NO_x の放出と還元浄化を行なうようにしている。

【0054】

ところが、 NO_x 吸蔵還元触媒とともに酸素貯蔵成分が担持されていると上記 O_2 ストレージ作用のためリッチスパイク時に排気空燃比がリーン空燃比からリッチ空燃比に切り換えられた場合でも、 NO_x 吸蔵還元触媒に流入する排気中の CO 、 H_2 等の還元成分は酸素貯蔵成分から放出される酸素のために酸化されてしまい、リッチスパイク初期には NO_x 吸蔵還元触媒内は理論空燃比近傍の空燃比に維持されるようになる。

【0055】

一方、 NO_x 吸蔵還元触媒からは空燃比の低下に伴って NO_x が放出されるが、上述したように流入する排気中の還元成分等は酸素貯蔵成分から放出された酸素によって酸化されてしまうため、触媒内では放出された NO_x を還元浄化するのに必要な還元成分が不足する。このため、従来 NO_x 吸蔵還元触媒に酸素貯蔵成分を担持させた場合には、リッチスパイク初期に NO_x 吸蔵還元触媒から放出された NO_x が還元成分の不足のために還元されず未浄化のまま触媒下流側に放出される問題が生じていた。

【0056】

これを防止するためには、 NO_x 吸蔵還元触媒及びその上流側には酸素貯蔵成分を配置せずリッチスパイク初期に酸素の放出が一切生じないようにすれば良いのであるが、 NO_x 吸蔵還元触媒の三元触媒としての性能を向上させるためには、酸素貯蔵成分を担持させることが必要となる。

【0057】

例えば、白金 Pt は理論空燃比を中心とした狭い空燃比領域では排気中の HC 、 CO 、 NO_x の 3 成分を同時に浄化する三元触媒性能を備えている。

また、本実施形態の機関 1 のようにリーン空燃比からリッチ空燃比まで広い空燃比範囲で運転される機関では、理論空燃比で運転される機会も多い。このため、本実施形態では理論空燃比時に NO_x 吸蔵還元触媒 7 の三元触媒としての性能を最大限に利用する必要がある。

【0058】

前述したように、 NO_x 吸蔵還元触媒が同時に HC 、 CO 、 NO_x の三成分を浄化するためには、排気空燃比が理論空燃比を中心とした狭い領域にある必要がある。このため、機関の理論空燃比での運転中に空燃比が多少変動した場合でも NO_x 吸蔵還元触媒 7 雰囲気を実理論空燃比近傍に維持して三元性能を発揮させるためには酸素貯蔵成分による O_2 ストレージ効果が必要となるのである。

【0059】

このため、従来 NO_x 吸蔵還元触媒の三元性能を有効に活用するために、ある程度の量の酸素貯蔵成分を NO_x 吸蔵還元触媒成分とともに担体に担持させることが行われていたが、前述のように、この酸素貯蔵成分のためにリッチスパイク操作初期の未浄化の NO_x 成分放出などが生じ、全体として NO_x 浄化率を向上させることができない問題があった。

【0060】

これに対して、本実施形態では触媒担体の上流側部分（前半部）7a と下流側部分（後半部）7b とに分け、各担体部分の O_2 ストレージ能力と NO_x 吸蔵能力を変えることにより、上記問題を解決している。

すなわち、本実施形態では上流側部分 7a と下流側部分 7b との O_2 ストレージ能力と NO_x 吸蔵能力が以下の関係になるように設定している。

【0061】

- (1) 上流側部分 7a の O_2 ストレージ能力は下流側部分 7b より小さい。
- (2) 上流側部分 7a の NO_x 吸蔵能力は下流側部分 7b より大きい。

以下、それぞれの効果について説明する。

【0062】

(1) 上流側部分7aの O_2 ストレージ能力(OSC)を下流側部分7bより小さくしたことによる効果。

【0063】

上流側部分7aでの酸素貯蔵能力を下流側部分7bより小さくすることにより得られる効果は以下の通りである。

【0064】

すなわち、 NO_x 吸蔵還元触媒が排気中の NO_x を吸蔵する際にはまず上流側部分から吸蔵量が増大して行く。このため、上流側部分での NO_x 吸蔵量がある値に到達してリッチスパイクが実行された場合でも下流側部分の NO_x 吸蔵量は比較的少なく、まだ十分に NO_x を吸蔵できる状態にあるのが通常である。

【0065】

この状態でリッチスパイクが行われると、前述したように酸素貯蔵能力(OSC)のためにリッチスパイク初期には排気中の還元成分が消費され、触媒の上流側部分で放出された NO_x が浄化されないまま下流側部分に流入するようになる。

【0066】

ところが、下流側部分では比較的OSCが大きく比較的多量の酸素が放出されるため空燃比はあまり低下しない。また、上述したように下流側部分では上流側部分に較べて NO_x の吸蔵量も少ないため、まだ十分に NO_x を吸蔵できる状態にある。

従って、上流側部分から流出した未浄化の NO_x は下流側部分の NO_x 吸蔵還元触媒に吸蔵されるようになり、触媒下流側に流出することが防止される。

【0067】

一方、上流側部分ではOSCは小さいため、酸素の放出による排気中の還元剤成分の消費も短時間で終わり、その後は十分な量の還元剤成分が NO_x 吸蔵還元触媒内に供給されるようになる。これにより、 NO_x 吸蔵還元触媒の上流側部分から順次 NO_x の放出と還元浄化とが行われる。

【0068】

すなわち、本実施形態では、a) NO_x 吸蔵還元触媒の下流側部分のOSCを大きくしたことにより、リッチスパイク初期に NO_x 吸蔵還元触媒上流側部分から放出される未浄化 NO_x を下流側部分で再吸蔵し、下流側に流出することを防止するとともに、b) NO_x 吸蔵還元触媒の上流側部分のOSCを小さくしたことにより、リッチスパイク初期の酸素の放出量を低減し、上流側部分からの未浄化 NO_x の放出量を少なくし、さらに排気中の還元成分のうち NO_x の浄化に使われず無駄に消費されるものの量を低減して効率的な NO_x 浄化を行うことが可能となっている。

【0069】

なお、リッチスパイク時に上流側部分に吸蔵された NO_x の全量が還元浄化されると、排気中のCO等の還元成分やHCは上流側部分を通過して下流側部分に流入するようになる。従来、このような未浄化のHC、CO等が触媒下流側に流出することを防止するため、リッチスパイクは NO_x 吸蔵還元触媒に吸蔵された NO_x の全量が還元される前に、すなわち NO_x 吸蔵量が完全にゼロになる前に終了する必要があった。

【0070】

これに対して、本実施形態では下流側部分のOSCが大きく設定されているため NO_x 吸蔵還元触媒の上流側部分から下流側部分にHC、COを多く含んだ排気が流入した場合でも下流側部分から放出される酸素によりこれらを浄化することができ、 NO_x 吸蔵還元触媒から未浄化のHC、COが流出することがない。このため、本実施形態では、未浄化のHC、CO等の流出を生じることなく上流側部分の NO_x 吸蔵量が完全にゼロになるまでリッチスパイクを行うことができ、 NO_x を効率的に浄化することが可能となる。

【0071】

また、本実施形態では上流側部分でのOSCは従来より小さいものの、下流側部分では

OSCを従来より大きくすることが可能である。このため、NO_x吸蔵還元触媒全体としてのOSCは、NO_xの浄化率を低下させることなく従来と同等或いはそれ以上に設定することができ、NO_x吸蔵還元触媒の理論空燃比近傍での三元触媒性能を有効に利用することが可能となっている。

【0072】

(2) 上流側部分7aのNO_x吸蔵能力を下流側部分7bより大きくしたことによる効果。

【0073】

上記のように、上流側部分7aのO₂ストレージ能力を下流側部分7bより小さくしたことに加えて、更に上流側部分7aのNO_x吸蔵能力を下流側部分7bより大きくしたことにより、本実施形態では次の効果を得ている。

【0074】

すなわち、前述したように本実施形態のNO_x吸蔵還元触媒では、上流側部分のOSCが小さく設定されているため、リッチスパイク初期に無駄に消費される排気中の還元成分の量が比較的少なくなっている。また、上流側部分では未浄化のHC、CO成分を触媒外部に排出することなく吸蔵したNO_xを完全に浄化することが可能である。従って、上流側部分では通常より遙かに効率的に吸蔵NO_xの還元浄化を行うことができる。

【0075】

このため、上流側部分のNO_x吸蔵能力（担体単位体積あたりに吸蔵可能なNO_x量）を下流側より大きく設定することにより、排気中のNO_xを主として効率的なNO_xの浄化を行うことができる上流側部分で浄化することが可能となり、全体としてのNO_x浄化率を従来より大幅に向上することが可能となる。

【0076】

図3は、(A) 触媒担体全体にわたってOSCとNO_x吸蔵能力の様な分布を有する従来のNO_x吸蔵還元触媒と、(B) 担体上流側部分のOSCを下流側部分より小さく設定した場合（上記(1)の場合）及び、(C) 更にこれに加えて担体上流側部分のNO_x吸蔵能力を下流側部分より大きく設定した場合（上記(2)の場合）のNO_x浄化率（触媒出口排気中のNO_x量／触媒流入排気中のNO_x量）の変化を示す図である。

【0077】

図3において縦軸はNO_x吸蔵還元触媒のNO_x吸蔵量が一定値（800mg）に到達する毎にリッチスパイクを実行した場合の全体としてのNO_x浄化率を、それぞれ示している。

【0078】

図3に示すように、従来の均一なOSCとNO_x吸蔵能力とを有するNO_x吸蔵還元触媒(A)では、全体的にNO_x浄化率が比較的低くなっているのに対して、担体上流側部分のOSCを小さく設定した場合(B)では、全体的にNO_x浄化率が向上している。また、これに加えて上流側部分のNO_x吸蔵能力を大きく設定した場合(C)では大幅にNO_x浄化率が向上しているのが判る。

【0079】

更に、図4は実際の使用条件でのNO_x吸蔵還元触媒出口排気中のNO_x濃度の変化を示している。図4において、横軸は時間、縦軸はNO_x吸蔵還元触媒出口NO_x濃度を、それぞれ示している。また、横軸にRSで示すのはリッチスパイク操作を実行したタイミングである（図4の例では60秒毎に1秒のリッチスパイクを繰り返している）。

【0080】

図4に破線Aで示すのは従来の均一なOSCとNO_x吸蔵能力とを有するNO_x吸蔵還元触媒を、実線Cで示すのは、担体上流側部分のOSCを下流側部分より小さく、かつNO_x吸蔵能力を下流側部分より大きく設定した場合（図3のCの場合）のNO_x吸蔵還元触媒を、それぞれ示している。

【0081】

従来のNO_x吸蔵還元触媒（破線A）では、リッチスパイクが実行されるとOSCの影

響のためリッチスパイク初期に比較的多量の未浄化 NO_x の放出(図4にa1で示す)が生じる。また、リッチスパイクが終了後 NO_x の吸蔵が開始されると出口 NO_x 濃度は低下するものの、リッチスパイク終了時にも完全に吸蔵 NO_x 量がゼロになっていないため、出口 NO_x 濃度は比較的短時間で上昇し、次のリッチスパイク開始直前には比較的高い値(図4、a2)になってしまう。

【0082】

これに対して、本実施形態(実線C)では、担体上流側部分のOSCを小さく設定したことによりリッチスパイク初期の未浄化の NO_x 放出量が少なくなり、更に下流側部分のOSCを大きく設定しているため、上流側部分から放出された未浄化 NO_x が再度下流側部分に吸蔵され外部に流出しない。このため、リッチスパイク開始時の未浄化 NO_x 放出は極めて少なくなる(図4、c1)。

【0083】

また、本実施形態では、上流側部分のOSCを小さく設定したためリッチスパイク期間が同じでも排気中の還元成分等が有効に使用でき、リッチスパイク後の NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 吸蔵量を従来より小さくでき、更に上流側部分の NO_x 吸蔵能力を大きく設定したことにより主に上流側部分を使用した効率的な NO_x 浄化が行われる。このため、リッチスパイク後の出口 NO_x 濃度の上昇幅も小さく次のリッチスパイク開始直前の NO_x 濃度も極めて小さい値になる(図4、c2)。

【0084】

なお、OSC(酸素貯蔵能力)は担体の酸素貯蔵成分(例えばセリアなど)担持量を変化させることにより容易に調整可能である。このため、例えばセリアの担持量を担体上流側部分で少なく、下流側部分で多くすることなどにより容易に上流側部分のOSCを下流側部分より小さくすることが可能である。また、本実施形態では上流側部分と下流側部分のセリアの担持量合計は、 NO_x 吸蔵還元触媒7を理論空燃比近傍で三元触媒として機能させるのに十分な量に設定してある。

【0085】

また、担体上流側部分で NO_x 吸蔵能力を増大させる手段としては、例えば白金の担持量を増大させることによっても良いし、或いは、可能であるなら上流側部分と下流側部分とでセルの形状またはセル数を変えることにより上流側部分と下流側部分とでのセル密度を変更する事によっても良い。

【0086】

前述したように、 NO_x 吸蔵還元触媒は NO_2 としてのみ NO_x を吸蔵可能である。ところが、排気ガス中の NO_x のほとんどは NO であるため、排気中の NO_2 濃度は NO_x 吸蔵還元触媒に吸蔵される NO_x 量に直接的に影響する。 NO_x 吸蔵還元触媒では、白金成分により NO を酸化することにより NO_x を吸蔵可能な状態にしているため、上流側部分で白金の担持量を増大することにより上流側部分でより多くの NO を NO_2 に転換することにより、上流側部分では多くの NO_x を NO_x 吸蔵還元触媒に吸蔵させることができる。すなわち、上流側部分における白金成分の担持量を増大させることにより上流側部分の NO_x 吸蔵能力を増大することが可能である。

【0087】

また、 NO_x 吸蔵能力は上記のように白金の担持量のみを変化させるのではなく、担体単位体積当たりのセル数(セル密度)を変化させる事によっても変化する。すなわち、セル密度が高ければウォッシュコートの厚さが同一であっても単位体積中のコート材の量(NO_x 吸蔵還元触媒担持量)が大きくなるため、 NO_x 吸蔵能力は大きくなる。

【0088】

セル密度を増大する方法としては、個々のセルサイズを小さくしてセル数を増大させることが一般的であるが、例えばセル形状を4角形断面から六角形断面に変更しコート材一定量当たりの有効面積を増大させることでも可能である。

【0089】

なお、上述の実施形態では図2に示すように一つの触媒担体を前半部分と後半部分との

2つの区画に分けて、それぞれのOSCとNO_x吸蔵能力を変化させているが、本発明はこの実施形態に制限されるわけではなく、例えば触媒担体を3つ以上の区画に分けてOSCとNO_x吸蔵能力とが担体上流側から下流側に向けて区画毎に変化させる場合、或いは担体の上流側端部から下流側端部に向けて連続的にOSCとNO_x吸蔵能力を変化させる場合にも適用可能である。

【0090】

更に、図2の例では担体は一体に形成されているが、例えば図5に示すように上流側部分7aと下流側部分7bとを別体に形成し、同一のコンバータケーシングに収納するようにしても良く、また、図6のように上流側部分と下流側部分とを別のケーシングに収納して配置するようにしても良い。

【0091】

特に、担体のセル形状やセルサイズを変化させることによりNO_x吸蔵能力を変化させる場合には、特に図5、図6のように担体の上流側部分と下流側部分とを別体に形成することが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0092】

【図1】 本発明を自動車用内燃機関に適用した実施形態の概略構成を示す図である。

【図2】 図1のコンバータの構成の一例を説明する図である。

【図3】 本実施形態のNO_x吸蔵還元触媒のNO_x浄化率を説明する図である。

【図4】 本実施形態のNO_x吸蔵還元触媒出口排気におけるNO_x濃度の時間変化を説明する図である。

【図5】 コンバータの構成の図1とは別の例を示す図である。

【図6】 コンバータの構成の図1、図5とは別の例を示す図である。

【符号の説明】

【0093】

1…機関本体

2…排気通路

7…NO_x吸蔵還元触媒

9…三元触媒

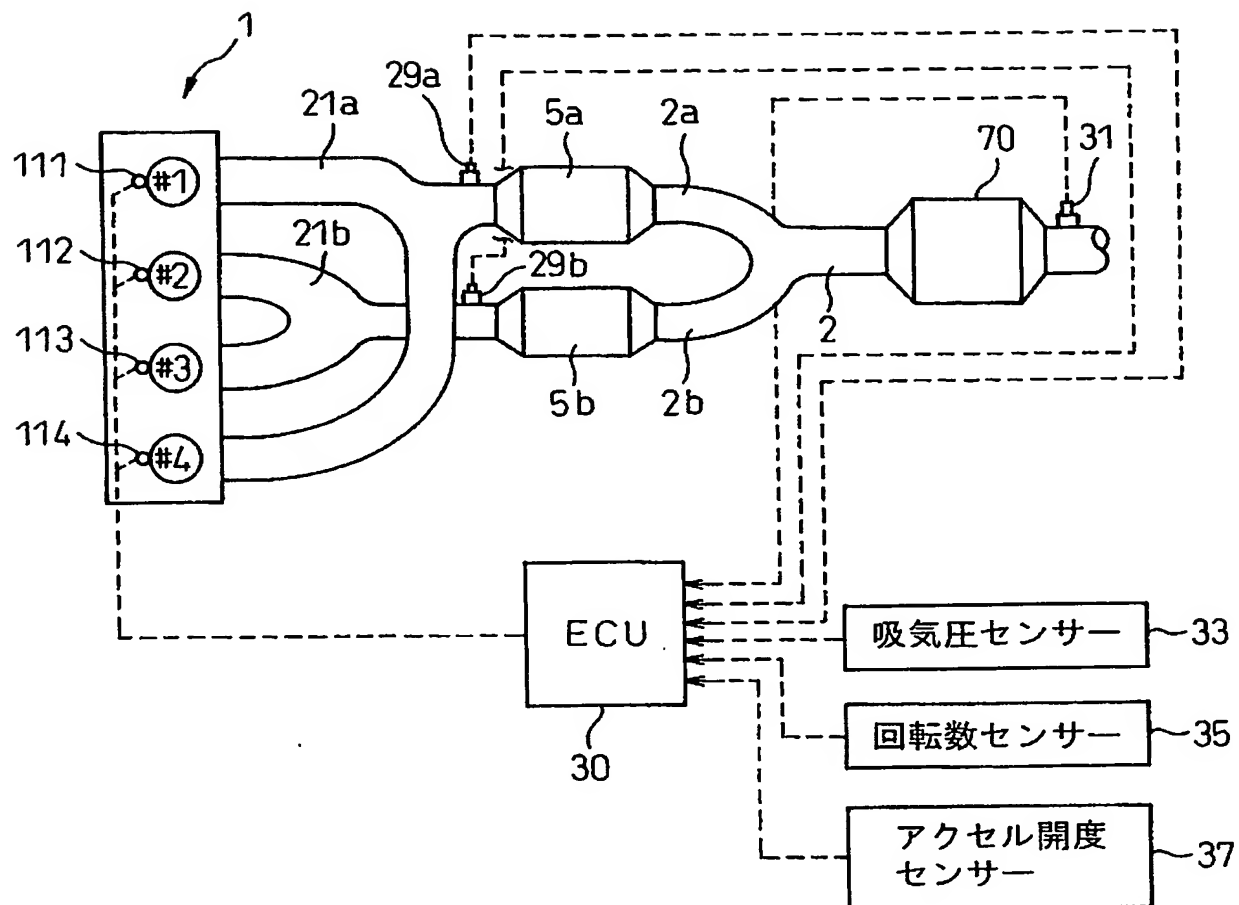
30…ECU（電子制御ユニット）

70…コンバータ

【書類名】 図面

【図 1】

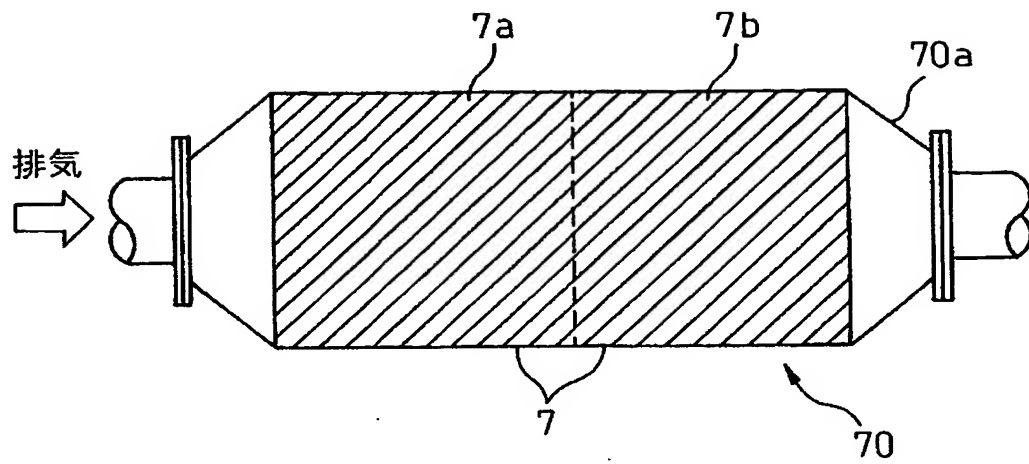
図 1



1…内燃機関
2…排気通路
5a,5b…スタートキャタリスト
30…電子制御ユニット(ECU)
70…コンバータ

【図 2】

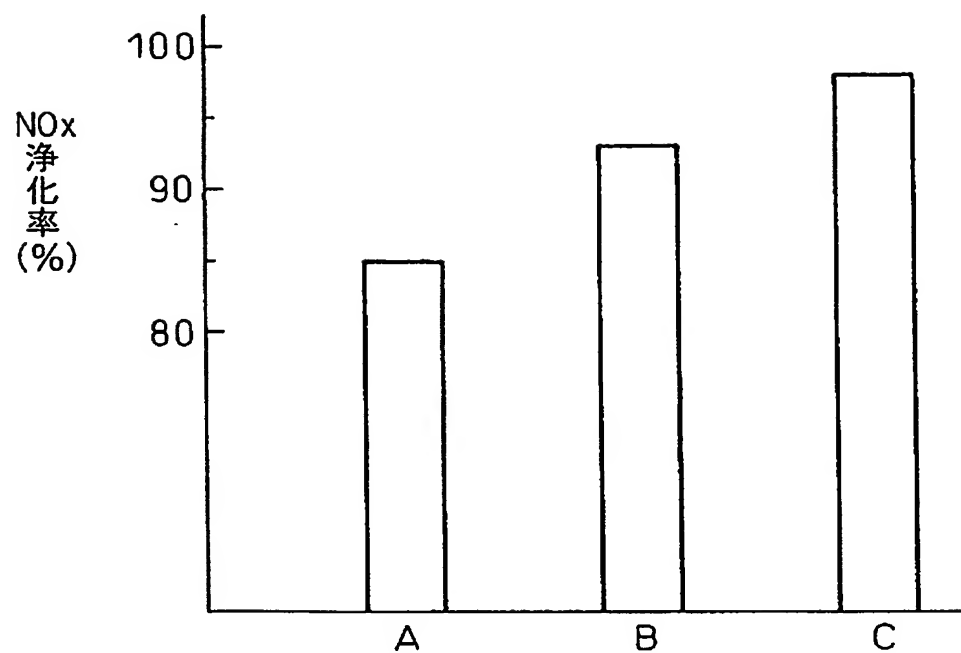
図 2



70…コンバータ
 7…NOx吸蔵還元触媒
 7a…上流側部分
 7b…下流側部分

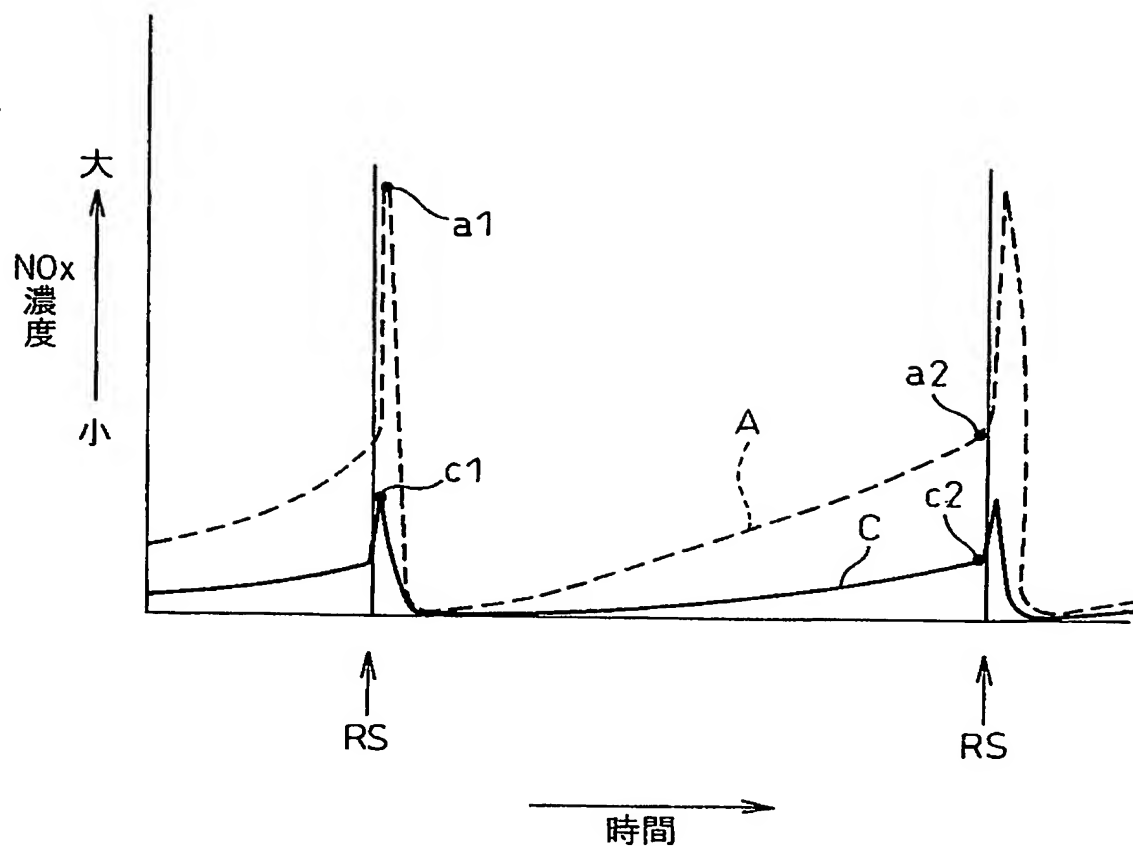
【図 3】

図 3



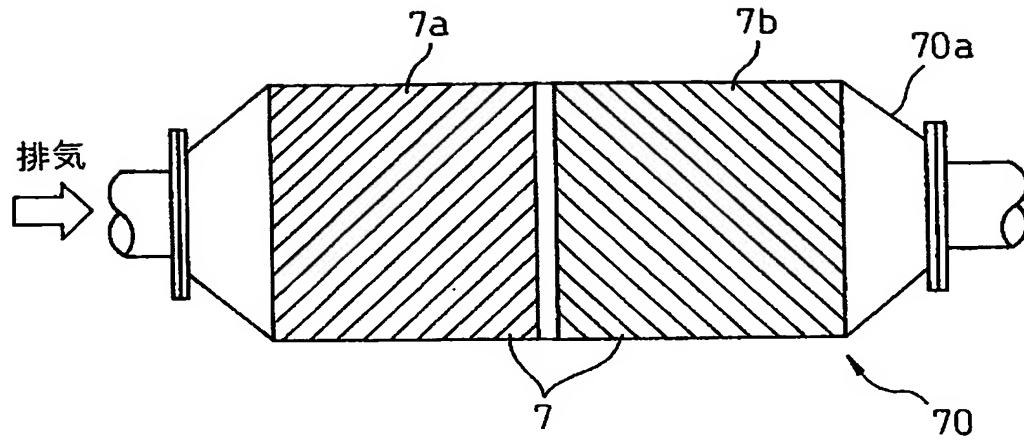
【図 4】

図 4



【図 5】

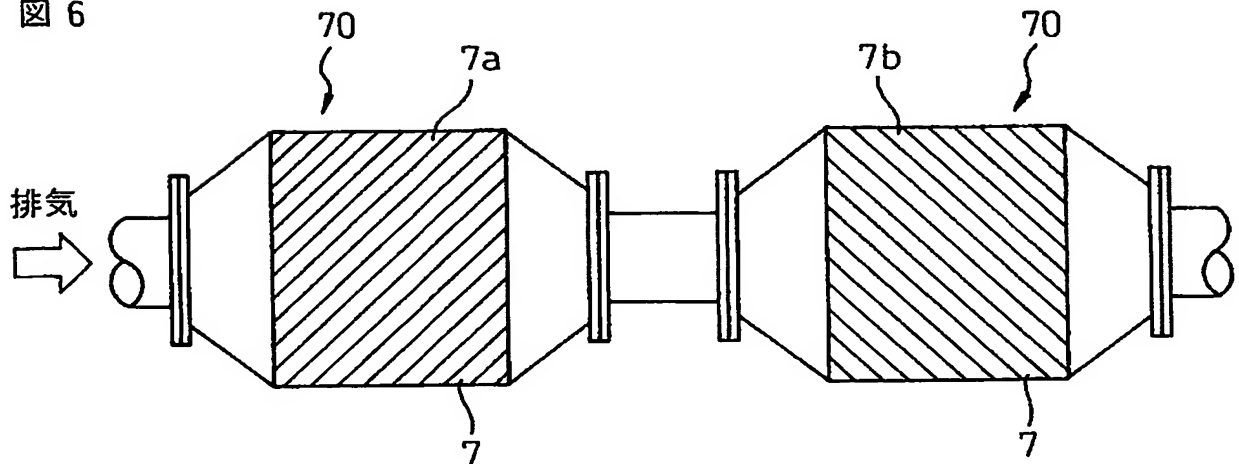
図 5



70…コンバータ
7…NOx吸蔵還元触媒
7a…上流側部分
7b…下流側部分

【図 6】

図 6



70…コンバータ
7…NOx吸蔵還元触媒
7a…上流側部分
7b…下流側部分

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 浄化能力を向上させる。

【解決手段】 機関1の排気通路2に NO_x 吸蔵還元触媒を内蔵したコンバータ70を配置する。コンバータ内の NO_x 吸蔵還元触媒の担体前半部分（入口側部分）では、酸素貯蔵成分の担持量が担体後半部分（出口側部分）より小さく、かつ NO_x 吸蔵能力が担体後半部分より大きく設定されている。これにより、担体前半部分でリッチスパイク初期に O_2 ストレージ作用のために放出される未浄化の NO_x が担体後半部分で吸蔵され外部に排出されるとともに、 O_2 ストレージ作用により NO_x の浄化に使用されずに無駄に消費される排気中のHC、CO成分の量を低減し効率的な NO_x 浄化を行うことが可能となる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 5 6 6 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社